



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>A61K 7/13</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 98/55083</b> (43) Date de publication internationale: 10 décembre 1998 (10.12.98)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/00913</p> <p>(22) Date de dépôt international: 6 mai 1998 (06.05.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 97/06802 3 juin 1997 (03.06.97) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL (FR/FR); 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): MAUBRU, Mireille (FR/FR); 7, avenue d'Epremesnil, F-78400 Chatou (FR).</p> <p>(74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal - DPI, 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
<p>(54) Title: KERATIN FIBRE OXIDATION DYEING COMPOSITION AND DYEING METHOD USING SAME</p> <p>(54) Titre: COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a ready-for-use keratin fibre oxidation dyeing composition, in particular for human keratin fibres such as hair, comprising, in a medium suitable for dyeing, at least a heterocyclic oxidation dye, at least an oxydoreductase enzyme with 2 electrons in the presence of at least a donor for said enzyme, and the dyeing method using said composition.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention a pour objet une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation hétérocyclique, au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition.</p>		

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

## COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres  
5 kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les  
cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un  
colorant d'oxydation hétérocyclique, au moins une enzyme de type oxydo-  
réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme,  
ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

10

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux  
humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de  
colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des  
ortho ou paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement  
15 bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases  
d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à  
des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de  
condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

20 On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces  
bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de  
coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines  
aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés  
hétérocycliques.

25

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des  
coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit  
30 par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans  
inconvenient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances

dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

- 5 Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

10

La coloration d'oxydation des fibres kératiniques est généralement réalisée en milieu alcalin, en présence de peroxyde d'hydrogène. Toutefois, l'utilisation des milieux alcalins en présence de peroxyde d'hydrogène présentent pour inconvénient d'entraîner une dégradation non négligeable des fibres, ainsi  
15 qu'une décoloration des fibres kératiniques qui n'est pas toujours souhaitable.

20

La coloration d'oxydation des fibres kératiniques peut également être réalisée à l'aide de systèmes oxydants différents du peroxyde d'hydrogène tels que des systèmes enzymatiques. Ainsi il a déjà été proposé de teindre les fibres  
20 kératiniques, notamment dans la demande de brevet EP-A-0 310 675, avec des compositions comprenant un précurseur de colorant d'oxydation de type benzénique, en association avec des enzymes telles que la pyranose-oxydase, la glucose-oxydase ou bien l'uricase, en présence d'un donneur pour lesdites enzymes. Ces procédés de teinture, bien qu'étant mis en œuvre dans des  
25 conditions n'entraînant pas une dégradation des fibres kératiniques comparable à celle engendrée par les teintures réalisées en présence de peroxyde d'hydrogène, conduisent à des colorations moins puissantes.

30

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir  
de nouvelles teintures, capables de conduire à des colorations puissantes sans engendrer de dégradation significative, ni de décoloration des fibres

kératiniques, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux, en associant au moins une base d'oxydation, au moins un coupleur, et au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme, la ou les bases d'oxydation et/ou le ou les coupleurs utilisés étant choisis parmi des composés hétérocycliques convenablement sélectionnés.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant l'association d'au moins une base d'oxydation et d'au moins un coupleur, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme, et que ladite base d'oxydation et/ou ledit coupleur est choisi parmi les composés hétérocycliques à l'exclusion des composés pyridiniques monocycliques.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention conduit à des colorations plus puissantes que celles obtenues avec des compositions tinctoriales contenant uniquement des colorants benzéniques en présence d'une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons, et d'un donneur pour ladite enzyme, ce qui n'est pas le cas avec un système oxydant classique tel que le peroxyde d'hydrogène. Les colorations obtenues avec la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention présentent par ailleurs une faible sélectivité et d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis à vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis à vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux (lavages, déformations permanentes).

L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques mettant en oeuvre cette composition tinctoriale prête à l'emploi.

La ou les oxydo-réductases à 2 électrons utilisées dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peuvent notamment être choisies parmi les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.

Selon l'invention, l'oxydo-réductase à 2 électrons est de préférence choisie parmi les uricases d'origine animale, microbiologique ou biotechnologique.

A titre d'exemple, on peut notamment citer l'uricase extraite de foie de sanglier, l'uricase d'*Arthrobacter globiformis*, ainsi que l'uricase d'*Aspergillus flavus*.

La ou les oxydo-réductases à 2 électrons peuvent être utilisées sous forme cristalline pure ou sous une forme diluée dans un diluant inerte pour ladite oxydo-réductase à 2 électrons.

La ou les oxydo-réductases à 2 électrons conformes à l'invention représentent de préférence de 0,01 à 20 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi, et encore plus préférentiellement de 0,1 à 5 % en poids environ de ce poids.

Selon l'invention, on entend par donneur, les différents substrats également nécessaires au fonctionnement de ladite ou desdites oxydo-réductases à 2 électrons.

La nature du donneur (ou substrat) pour ladite enzyme varie en fonction de la nature de l'oxydo-réductase à 2 électrons qui est utilisée. Par exemple, à titre de donneur pour les pyranose oxydases, on peut citer le D-glucose, le L-sorbose et le D-xylose ; à titre de donneur pour les glucose oxydases, on peut citer le

D-glucose, à titre de donneur pour les glycérol oxydases, on peut citer le glycérol et la dihydroxyacétone ; à titre de donneur pour les lactate oxydases, on peut citer l'acide lactique et ses sels ; à titre de donneur pour les pyruvate oxydases, on peut citer l'acide pyruvique et ses sels ; et enfin à titre de donneur  
5 pour les uricases, on peut citer l'acide urique et ses sels.

Le ou les donneurs (ou substrats) utilisés conformément à l'invention représentent de préférence de 0,01 à 20 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention et encore plus  
10 préférentiellement de 0,1 à 5 % en environ de ce poids.

Parmi les bases d'oxydation hétérocycliques utilisables dans la composition tinctoriale prête à l'emploi selon l'invention, on peut notamment citer les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

15

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-106 059, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition  
20 avec un acide, ainsi que les dérivés pyrazolopyrimidiniques tels que la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine, la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine, le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol, le 3-amino 5-méthyl  
25 pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol, le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol, le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, la 3-amino-7-β-hydroxyéthylamino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-  
30 pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine,

la 2, 5, N-7, N-7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

5 Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets ou demandes de brevet DE 3 843 892, DE 4 133 957, DE 4 234 886, DE 4 234 887, FR 2 733 749, FR 2 735 685, WO 94/08969 et WO 94/08970, comme le 4,5-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 1-benzyl  
10 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-tert-butyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-tert-butyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl  
15 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

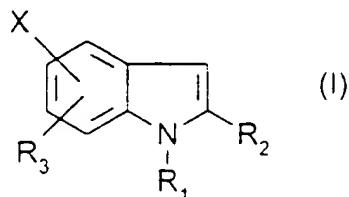
Lorsqu'elles sont présentes, la ou les bases d'oxydation hétérocycliques  
20 conformes à l'invention représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Parmi les coupleurs hétérocycliques utilisables dans la composition tinctoriale  
25 prête à l'emploi selon l'invention, on peut notamment citer les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzomorpholine, les dérivés de sésamol, les dérivés pyrazolo-azoliques, les dérivés pyrrolo-azoliques, les dérivés imidazolo-azoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, les dérivés de pyrazolin-3,5-diones, les dérivés pyrrolo-[3,2-d]-  
30 oxazoliques, les dérivés pyrazolo-[3,4-d]-thiazoliques, les dérivés S-oxyde-



thiazolo-azoliques, les dérivés S,S-dioxyde-thiazolo-azoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés indoliques utilisables à titre de colorants hétérocycliques dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- 10  $R_1$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical mono- ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  ou aminoalkyle en  $C_1-C_4$  dont l'amine est mono ou disubstituée par un groupement alkyle en  $C_1-C_4$  ;
- $R_2$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;
- $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyle ;
- 15  $X$  représente un radical hydroxyle ou  $NHR_4$  dans lequel  $R_4$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ .

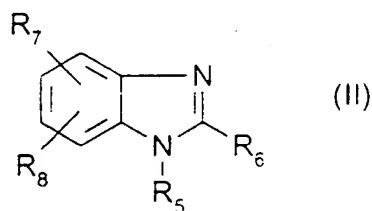
Parmi les composés indoliques de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le 4-hydroxy indole, le 6-hydroxy indole, le 7-amino indole, le 6-amino indole, le 7-hydroxy indole, le 7-éthyl 6-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino indole, le 4-amino indole, le 6-hydroxy 1-méthyl indole, le 5,6-dihydroxy indole, le 4-hydroxy 1-N-méthyl indole, le 4-hydroxy 2-méthyl indole, le 4-hydroxy 5-méthyl indole, le 4-hydroxy 1-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl) indole, le 4-hydroxy 1-N-( $\beta$ -hydroxypropyl) indole, le 1-N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl) 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy 1-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 5-méthyl indole, le 1-N-( $\gamma$ -diméthylaminopropyl) 4-hydroxy indole, et leur sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés indoliniques utilisables à titre de coupleurs hétérocycliques dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut particulièrement citer la 4-hydroxy indoline, la 6-hydroxy indoline, la 6-amino indoline, la 5,6-dihydroxy indoline, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

Parmi les dérivés de benzimidazole utilisables à titre de coupleurs hétérocycliques dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés de formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

10



dans laquelle :

$R_5$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{12}$ ,

$R_6$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{12}$  ou phényle.

15  $R_7$  représente un radical hydroxyle, amino ou méthoxy,

$R_8$  représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, méthoxy ou alkyle en  $C_1$ - $C_{12}$  :

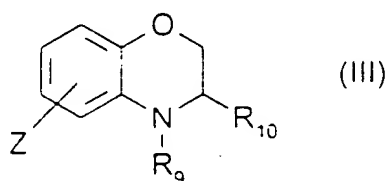
sous réserve que :

- lorsque  $R_7$  désigne un radical amino, alors il occupe la position 4,
- 20 - lorsque  $R_7$  occupe la position 4, alors  $R_8$  occupe la position 7,
- lorsque  $R_7$  occupe la position 5, alors  $R_8$  occupe la position 6.

Parmi les dérivés de benzimidazole de formule (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le 4-hydroxy benzimidazole, le 4-amino benzimidazole, le  
 25 4-hydroxy 7-méthyl benzimidazole, le 4-hydroxy 2-méthyl benzimidazole, le 1-butyl 4-hydroxy benzimidazole, le 4-amino 2-méthyl benzimidazole, le 5,6-dihydroxy benzimidazole, le 5-hydroxy 6-méthoxy benzimidazole, le 4,7-dihydroxy benzimidazole, le 4,7-dihydroxy 1-méthyl benzimidazole, le

4,7-diméthoxy benzimidazole, le 5,6-dihydroxy 1-méthyl benzimidazole, le 5,6-dihydroxy 2-méthyl benzimidazole, le 5,6-diméthoxy benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 5 Parmi les dérivés de benzomorpholine utilisables à titre de coupleurs hétérocycliques dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



10

dans laquelle :

R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

Z représente un radical hydroxyle ou amino.

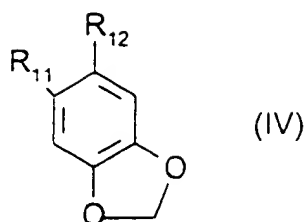
15

Parmi les dérivés de benzomorpholine de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la 6-hydroxy 1,4-benzomorpholine, la N-méthyl 6-hydroxy 1,4-benzomorpholine, la 6-amino 1,4-benzomorpholine, et leurs sels d'addition avec un acide.

20

Parmi les dérivés de sésamol utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut particulièrement citer les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

25



dans laquelle :

$R_{11}$  désigne un radical hydroxyle, amino, alkyl( $C_1$ - $C_4$ )amino, monohydroxyalkyl( $C_1$ - $C_4$ )amino ou polyhydroxyalkyl( $C_2$ - $C_4$ )amino,

- 5  $R_{12}$  désigne un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alcoxy en  $C_1$ - $C_4$ .

Parmi les dérivés de sésamol de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le 2-bromo 4,5-méthylènedioxy phénol, la 2-méthoxy  
10 4,5-méthylènedioxy aniline, le 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 4,5-méthylènedioxy benzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazolo-azoliques utilisables à titre de colorant hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à  
15 l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les demandes de brevets et brevets suivants : FR 2 075 583, EP-A-119 860, EP-A-285 274, EP-A-244 160, EP-A-578 248, GB 1 458 377, US 3 227 554, US 3 419 391, US 3 061 432, US 4 500 630, US 3 725 067, US 3 926 631, US 5 457 210, JP 84/99437, JP 83/42045, JP 84/162548, JP 84/171956,  
20 JP 85/33552, JP 85/43659, JP 85/172982, JP 85/190779 ainsi que dans les publications suivantes : Chem. Ber. 32, 797 (1899), Chem. Ber. 89, 2550, (1956), J. Chem. Soc. Perkin trans I, 2047, (1977), J. Prakt. Chem., 320, 533, (1978) ; dont les enseignements font partie intégrante de la présente demande.

25 A titre de dérivés pyrazolo-azoliques, on peut tout particulièrement citer :

- le 2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,

- le 2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
  - le 2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
  - le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]- 1,2,4-triazole ,
  - le 7-chloro-2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole,
  - 5 - le 3,6-diméthyl-pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
  - le 6-phényl-3-méthylthio- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
  - le 6-amino- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

- 10 Parmi les dérivés pyrrolo-azoliques utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les demandes de brevets et brevets suivants : US 5 256 526, EP-A-557 851, EP-A-578 248, EP-A-518 238, EP-A-456 226, EP-A-488 909, EP-A-488 248, et dans les
- 15 publications suivantes :
- D.R. Liljegren Ber. 1964, 3436 ;
  - E.J. Browne, J.C.S., 1962, 5149 ;
  - P. Magnus, J.A.C.S., 1990, 112, 2465 ;
  - P. Magnus, J.A.C.S., 1987, 109, 2711 ;
  - 20 - Angew. Chem. 1960, 72, 956 ;
  - et Rec. Trav. Chim. 1961, 80, 1075 ; dont les enseignements font partie intégrante de la présente demande.

A titre de dérivés pyrrolo-azoliques, on peut tout particulièrement citer :

- 25 - le 5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 5-cyano-8-méthyl-4-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 7-amido-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-a]- benzimidazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

- 30 Parmi les dérivés imidazolo-azoliques utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à

l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les demandes de brevets et brevets suivants : US 5,441,863 ; JP 62-279 337 ; JP 06-236 011 et JP 07-092 632, dont les enseignements font partie intégrante de la présente demande.

5

A titre de dérivés imidazolo-azoliques, on peut tout particulièrement citer :

- le 7,8-dicyano-imidazolo- [3,2-a]- imidazole,
  - le 7,8-dicyano-4-méthyl-imidazolo- [3,2-a]- imidazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Parmi les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques utilisables à titre de colorant hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans la demande de brevet suivante : EP-A-304 001 dont l'enseignement fait partie

15

intégrante de la présente demande.

A titre de dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, on peut tout particulièrement citer :

- le pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
  - le 2,5-diméthyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
  - 20 - le 2-méthyl-6-éthoxycarbonyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
  - le 2-méthyl-5-méthoxyméthyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
  - le 2-ter-butyl-5-trifluorométhyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
  - 2,7-diméthyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-5-one,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

25

Parmi les dérivés de pyrazolin-3,5-diones utilisables à titre de colorant hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les demandes de brevets et brevets suivants : JP 07-036159, JP 07-084348 et

30

US 4 128 425, et dans les publications suivantes :

- L. WYZGOWSKA, Acta. Pol. Pharm. 1982, 39 (1-3), 83.

- E. HANNIG, Pharmazie, 1980, 35 (4), 231
- M. H. ELNAGDI, Bull. Chem. Soc. Jap., 46 (6), 1830, 1973
- G. CARDILLO, Gazz. Chim. Ital. 1966, 96, (8-9), 973.

dont les enseignements font partie intégrante de la présente demande.

5

A titre de dérivés de pyrazolin-3,5-diones, on peut tout particulièrement citer :

- la 1,2-diphényl pyrazolin-3,5-dione,
  - la 1,2-diéthyl pyrazolin-3,5-dione,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Parmi les dérivés pyrrolo-[3,2-d]-oxazoliques utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans la demande de brevet JP 07 325 375 dont l'enseignement fait partie intégrante de

15

Parmi les dérivés pyrazolo-[3,4-d]-thiazoliques utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans la

20

Parmi les dérivés S-oxyde-thiazolo-azoliques et S,S-dioxyde-thiazolo-azoliques utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête

25

à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les documents suivants :

- JP 07 098489 ;
- Khim. Geterotsilk. Soedin, 1967, p. 93 ;
- J. Prakt. Chem., 318, 1976, p. 12 ;
- Indian J. Heterocycl. Chem. 1995, 5 (2), p. 135 ;
- Acta. Pol. Pharm. 1995, 52 (5), 415 ;

30

- Heterocycl. Commun. 1995, 1 (4), 297 ;
- Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.), 1994, 327 (12), 825.

Lorsqu'ils sont présents ce ou ces coupleurs hétérocycliques représentent de  
5 préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition  
tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en  
poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut encore  
10 contenir, en plus des colorants définis ci-dessus, d'autres bases d'oxydation  
et/ou d'autres coupleurs et/ou d'autres colorants comme par exemple des  
colorants directs, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en  
reflets.

15 Parmi les bases d'oxydation pouvant être présentes à titre additionnel dans la  
composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut  
notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines,  
les orthophénylènediamines, les para-aminophénols, les orthoaminophénols, et  
leurs sels d'addition avec un acide.

20 Lorsqu'elles sont utilisées, ces bases d'oxydation additionnelles représentent de  
préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition  
tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de  
ce poids.

25 Parmi les coupleurs pouvant être présents à titre additionnel dans la  
composition tinctoriale conforme prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut  
notamment citer les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les  
métadiphénols, et leurs sels d'addition avec un acide.

30



Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

5

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

10

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

15

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

20

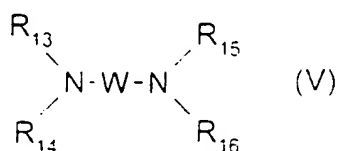
Le pH de la composition prête à l'emploi conforme à l'invention est choisi de telle manière que l'activité enzymatique de l'oxydo-réductase à 2 électrons ne soit pas altérée. Il est généralement compris entre 5 et 11 environ, et de préférence entre 6,5 et 10 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents

25

acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux  
 5 ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les  
 10 carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines, le 2-méthyl 2-amino propanol ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :



15 dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> : R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

20

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères  
 25 anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des enzymes différentes des oxydo-réductases à 2 électrons utilisées conformément à l'invention telles que par exemples des peroxydases, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons,

des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

- 5 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

10

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des  
15 cheveux humains. Dans ce cas, le ou les colorants d'oxydation et la ou les oxydo-réductases à 2 électrons sont présents au sein de la même composition prête à l'emploi, et par conséquent ladite composition doit être exempte d'oxygène gazeux, de manière à éviter toute oxydation prématurée du ou des colorants d'oxydation.

20

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment.

25

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

30

Le temps nécessaire au développement de la coloration sur les fibres kératiniques est généralement compris entre 3 et 60 minutes et encore plus précisément 5 et 40 minutes.

- 5 Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation hétérocyclique telle que définie précédemment et/ou au moins un coupleur hétérocyclique tel que défini précédemment et, d'autre part,
- 10 une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.
- 15 Les compositions A et B conformes à l'invention peuvent être conditionnées dans un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition (B) telle que définie ci-dessus.
- 20 Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

- Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en
- 25 limiter la portée.

## EXEMPLES

EXEMPLES 1 ET 2 COMPARATIFS

- 5 On a préparé les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi suivantes (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	1 (*)	2
Paraphénylènediamine (base d'oxydation benzénique)	0,324	-
Sulfate de 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine (base d'oxydation hétérocyclique)	-	0,714
Résorcine (coupleur benzénique)	0,33	0,33
Uricase d'Arthrobacter globiformis à 20 Unités Internationales (U.I.) / mg, commercialisée par la société Sigma	1,5	1,5
Acide urique	1,5	1,5
Support de teinture commun (**)	(**)	(**)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

(\*) Exemple ne faisant pas partie de l'invention

- 10 (\*\*): Support de teinture commun :

- Ethanol 10,0 g
- Gomme de guar hydroxypropylée vendue sous la dénomination JAGUAR HP 60 par la société MAYHALL 0,8 g
- Alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.) tamponné par du citrate d'ammonium (0,5%), vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 par la société SEPPIC 8,0 g
- Monoéthanolamine q.s. pH = 9,5

15

Il est important de noter que chacune des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi décrites ci-dessus contient la même quantité molaire de chacune des bases d'oxydation, à savoir  $3 \cdot 10^{-3}$  mole.

5

Chacune des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi décrites ci-dessus a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, puis séchés.

10

La couleur des mèches a été ensuite évaluée avant et après la coloration dans le système MUNSELL au moyen d'un colorimètre CM 2002 MINOLTA de façon à déterminer la puissance des colorations obtenues avec chacune des compositions décrites ci-dessus.

15

La différence entre la couleur de la mèche avant la teinture et la couleur de la mèche après la teinture a été calculée en appliquant la formule de NICKERSON :

$$\Delta E = 0,4 C_o \Delta H + 6 \Delta V + 3 \Delta C$$

20 telle que décrite par exemple dans "Couleur. Industrie et Technique" ; pages 14-17 ; vol. n° 5 ; 1978.

Dans cette formule,  $\Delta E$  représente la différence de couleur entre deux mèches,  $\Delta H$ ,  $\Delta V$  et  $\Delta C$  représentent la variation en valeur absolue des paramètres H, V et C et  $C_o$  représente la pureté de la mèche par rapport à laquelle on désire évaluer la différence de couleur.

25

La puissance de la coloration ( $\Delta E$ ) est d'autant plus importante que le chiffre indiqué est élevé.

30

Les résultats sont donnés dans le tableau I ci-dessous :

Tableau I

EXEMPLE	Couleur des cheveux avant la teinture	Couleur des cheveux après la teinture	Puissance de la coloration			
			$\Delta H$	$\Delta V$	$\Delta C$	$\Delta E$
1 (*)	3,2 Y 5,0 / 1,6	3,2 Y 3,6 / 2,2	0	1,4	0,6	10,2
2	3,2 Y 5,0 / 1,6	8,3 R 3,7 / 2,9	14,9	1,3	1,3	21,2

(\*) : Exemple ne faisant pas partie de l'invention.

Ces résultats montrent qu'en présence du système oxydant Uricase/Acide urique, la composition tinctoriale prête à l'emploi de l'exemple 1 ne faisant pas partie de l'invention car ne contenant pas de colorant d'oxydation hétérocyclique conduit à une coloration nettement moins puissante que la composition tinctoriale prête à l'emploi de l'exemple 2 conforme à l'invention et qui contient au moins un composé hétérocyclique, à savoir une base d'oxydation hétérocyclique qui est la 2.4.5.6-tétra-aminopyrimidine.

**EXEMPLES 3 ET 4 COMPARATIFS**

On a préparé les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi suivantes (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	3 (*)	4 (*)
Paraphénylènediamine (base d'oxydation benzénique)	0,648	-
Sulfate de 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine (base d'oxydation hétérocyclique)	-	1,428
Résorcine (coupleur benzénique)	0,66	0,66
Support de teinture commun (***)	(***)	(***)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

5 (\*) Exemple ne faisant pas partie de l'invention

(\*\*\*) Support de teinture commun :

- Ethanol 20,0 g
- 10 - Gomme de guar hydroxypropylée vendue sous la dénomination JAGUAR HP 60 par la société MAYHALL 1,6 g
- Alkyl ( $C_2$ - $C_{10}$ ) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.) tamponné par du citrate d'ammonium (0,5%), vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 par la
- 15 société SEPPIC 8,0 g
- Monoéthanolamine q.s. pH = 9,5

Il est important de noter que chacune des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi décrites ci-dessus contient la même quantité molaire de chacune des

20 bases d'oxydation, à savoir  $6 \cdot 10^{-3}$  mole.



Au moment de l'emploi, chacune des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi décrites ci-dessus a été mélangée avec une quantité égale en poids d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids).

- 5 Chacun des mélanges résultant a été appliqué sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.
- 10 Comme précédemment décrit pour les exemples 1 et 2 ci-dessus, la coloration a été évaluée dans le système MUNSELL, avant et après la teinture, au moyen d'un colorimètre CM2002 MINOLTA.

La puissance de la coloration a été calculée en appliquant la formule de  
15 NICKERSON.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau II ci-dessous :

20

Tableau II

EXEMPLE	Couleur des cheveux avant la teinture	Couleur des cheveux après la teinture	Puissance de la coloration			
			$\Delta H$	$\Delta V$	$\Delta C$	$\Delta E$
3 (*)	2,9 Y 5,9 / 1,5	9,3 YR 2,5 / 1,2	3,6	3,4	0,3	23,5
4 (*)	2,9 Y 5,9 / 1,5	2,5 YR 4,4 / 3,0	10,4	1,5	1,5	19,7

(\*) : Exemple ne faisant pas partie de l'invention.

- 25 Contrairement à ce qui a été démontré précédemment pour les exemples comparatifs 1 et 2, ces résultats montrent qu'en employant un système oxydant classique ne faisant pas partie de l'invention, comme par exemple ici du peroxyde d'hydrogène, le fait de remplacer un colorant benzénique par un

colorant hétérocyclique (ici la paraphénylènediamine a été remplacée par la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine), ne permet pas d'augmenter la puissance des colorations obtenues.

## 5 EXEMPLES 5 ET 6 COMPARATIFS

On a préparé les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi suivantes (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	5 (*)	6
Dichlorhydrate de 2,5-diaminopyridine (base d'oxydation exclue de l'invention)	0,546	-
Sulfate de 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine (base d'oxydation hétérocyclique)	-	0,714
Résorcine (coupleur benzénique)	0,33	0,33
Uricase d'Arthrobacter globiformis à 20 U.I / mg, commercialisée par la société Sigma	1,0	1,0
Acide urique	1,0	1,0
Support de teinture commun (**)	(**)	(**)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

10 (\*) Exemple ne faisant pas partie de l'invention

(\*\*) : Support de teinture commun :

il est identique à celui utilisé pour les exemples 1 et 2 ci-dessus.

15

Il est important de noter que chacune des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi décrites ci-dessus contient la même quantité molaire de chacune des bases d'oxydation, à savoir  $3 \cdot 10^{-3}$  mole.

Chacune des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi décrites ci-dessus a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, puis séchés.

5

Comme précédemment décrit pour les exemples 1 et 2 ci-dessus, la coloration a été évaluée dans le système MUNSSELL, avant et après la teinture, au moyen d'un colorimètre CM2002 MINOLTA.

- 10 La puissance de la coloration a été calculée en appliquant la formule de NICKERSON.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau III ci-dessous :

15

Tableau III

EXEMPLE	Couleur des cheveux avant la teinture	Couleur des cheveux après la teinture	Puissance de la coloration			
			$\Delta H$	$\Delta V$	$\Delta C$	$\Delta E$
5 (*)	2,9 Y 5,9 / 1,5	4,8 YR 4,8 / 2,1	8,1	1,1	0,6	13,3
6	2,9 Y 5,9 / 1,5	10,0 R 4,7 / 2,6	12,9	1,2	1,1	18,2

(\*) : Exemple ne faisant pas partie de l'invention.

- 20 Ces résultats montrent qu'en présence du système oxydant Uricase/Acide urique, la composition tinctoriale prête à l'emploi de l'exemple 5 ne faisant pas partie de l'invention car contenant de la 2,5-diaminopyridine qui est une base d'oxydation pyridinique monocyclique exclue de l'invention conduit à une coloration nettement moins puissante que la composition tinctoriale prête à
- 25 l'emploi de l'exemple 6 conforme à l'invention et qui contient au moins un composé hétérocyclique conforme à l'invention, à savoir une base d'oxydation hétérocyclique qui est la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine.

**EXEMPLES 7 A 13 DE TEINTURE**

On a préparé les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à  
5 l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

[illegible]

(\*\*) : Support de teinture commun :

Il est identique à celui utilisé pour les exemples 1 et 2 ci-dessus.

- 5 Chacune des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi décrites ci-dessus a été appliquée sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs, naturels ou permanentés, pendant 30 minutes. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, puis séchés.
- 10 Les mèches de cheveux ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau IV ci-dessous.

Tableau IV

EXEMPLE	Nuance obtenue sur cheveux naturels	Nuance obtenue sur cheveux permanentés
7	Irisé doré	Irisé doré
8	Irisé	Irisé
9	Irisé cuivré	Irisé cuivré
10	Cendré doré	Cendré mat
11	Irisé intense	Irisé intense
12	Violine	Violine
13	Violet	Violet

## REVENDEICATIONS

1. Composition prête à l'emploi, pour la teinture d'oxydation des fibres  
kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les  
5 cheveux, comprenant l'association d'au moins une base d'oxydation et d'au  
moins un coupleur, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu  
approprié pour la teinture, au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2  
électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme, et que ladite  
base d'oxydation et/ou ledit coupleur est choisi parmi les composés  
10 hétérocycliques à l'exclusion des composés pyridiniques monocycliques.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'oxydo-  
réductases à 2 électrons est choisie parmi les uricases d'origine animale,  
microbiologique ou biotechnologique.
- 15 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que la ou  
les oxydo-réductases à 2 électrons représentent de 0,01 à 20 % en poids du  
poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
- 20 4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que la ou les  
oxydo-réductases à 2 électrons représentent de 0,1 à 5 % en poids du poids  
total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
5. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le donneur  
25 (ou substrat) pour ladite oxydo-réductase à 2 est choisi parmi l'acide urique et  
ses sels.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
caractérisée par le fait que le ou les donneurs représentent de 0,01 à 20 % en  
30 poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le ou les donneurs représentent de 0,1 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
- 5 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 10 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les dérivés pyrimidiniques sont choisis parmi la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, les dérivés pyrazolopyrimidiniques, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 15 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les dérivés pyrazolopyrimidiniques sont choisis parmi la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine, la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine, le 3-amino  
20 pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol, le 3-amino 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol, le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol, le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, la 3-amino-7-β-hydroxyéthylamino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-  
25 éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N-7, N-7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.



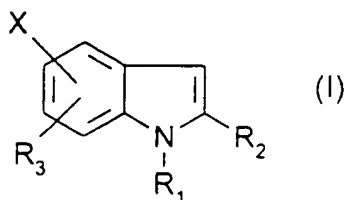
11. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les dérivés pyrazoliques sont choisis parmi le 4,5-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le  
5 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-tert-butyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-tert-butyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le  
10 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation hétérocycliques  
15 représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation hétérocycliques représentent de 0,005 à 6 % en poids du  
20 poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs hétérocycliques sont choisis parmi les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés de  
25 benzimidazole, les dérivés de benzomorpholine, les dérivés de sésamol, les dérivés pyrazolo-azoliques, les dérivés pyrrolo-azoliques, les dérivés imidazolo-azoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, les dérivés de pyrazolin-3,5-diones, les dérivés pyrrolo-[3,2-d]-oxazoliques, les dérivés pyrazolo-[3,4-d]-thiazoliques, les dérivés S-oxyde-thiazolo-azoliques, les dérivés S,S-dioxyde-  
30 thiazolo-azoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les dérivés indoliques sont choisis parmi les composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mon- ou polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ou aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> dont l'amine est mono ou disubstituée par un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

10 R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

R<sub>3</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyle ;

X représente un radical hydroxyle ou NHR<sub>4</sub> dans lequel R<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

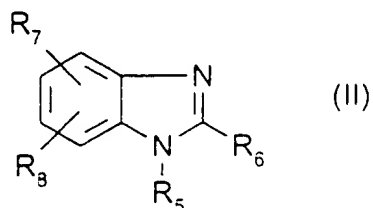
15 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les dérivés indoliques sont choisis parmi le 4-hydroxy indole, le 6-hydroxy indole, le 7-amino indole, le 6-amino indole, le 7-hydroxy indole, le 7-éthyl 6-(β-hydroxyéthyl)amino indole, le 4-amino indole, le 6-hydroxy 1-méthyl indole, le 5,6-dihydroxy indole, le 4-hydroxy 1-N-méthyl indole, le 4-hydroxy 2-méthyl  
20 indole, le 4-hydroxy 5-méthyl indole, le 4-hydroxy 1-N-(β-hydroxyéthyl) indole, le 4-hydroxy 1-N-(β-hydroxypropyl) indole, le 1-N-(β,γ-dihydroxypropyl) 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy 1-N-(β-hydroxyéthyl) 5-méthyl indole, le 1-N-(γ-diméthylaminopropyl) 4-hydroxy indole, et leur sels d'addition avec un acide.

25

17. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les dérivés indoliniques sont choisis parmi la 4-hydroxy indoline, la 6-hydroxy

indoline, la 6-amino indoline, la 5,6-dihydroxy indoline, et leurs sels d'addition avec un acide.

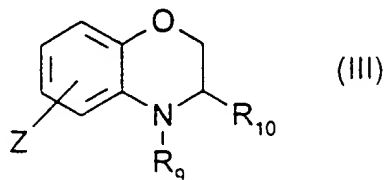
18. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les dérivés de benzimidazole sont choisis parmi les composés de formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- 10  $R_5$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,  
 $R_6$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou phényle,  
 $R_7$  représente un radical hydroxyle, amino ou méthoxy,  
 $R_8$  représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, méthoxy ou alkyle en  $C_1-C_4$  ;
- 15 sous réserve que :
- lorsque  $R_7$  désigne un radical amino, alors il occupe la position 4,
  - lorsque  $R_7$  occupe la position 4, alors  $R_8$  occupe la position 7,
  - lorsque  $R_7$  occupe la position 5, alors  $R_8$  occupe la position 6.
- 20 19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que les dérivés de benzimidazole sont choisis le 4-hydroxy benzimidazole, le 4-amino benzimidazole, le 4-hydroxy 7-méthyl benzimidazole, le 4-hydroxy 2-méthyl benzimidazole, le 1-butyl 4-hydroxy benzimidazole, le 4-amino 2-méthyl benzimidazole, le 5,6-dihydroxy benzimidazole, le 5-hydroxy 6-méthoxy benzimidazole, le 4,7-dihydroxy benzimidazole, le 4,7-dihydroxy 1-méthyl benzimidazole, le 4,7-diméthoxy benzimidazole, le 5,6-dihydroxy 1-méthyl benzimidazole, le 5,6-dihydroxy 2-méthyl benzimidazole, le 5,6-diméthoxy benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 25

20. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les dérivés de benzomorpholine sont choisis parmi les composés de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



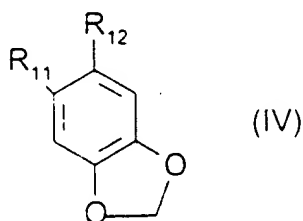
dans laquelle :

R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Z représente un radical hydroxyle ou amino.

21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que les dérivés de benzomorpholine sont choisis parmi la 6-hydroxy 1,4-benzomorpholine, la N-méthyl 6-hydroxy 1,4-benzomorpholine, la 6-amino 1,4-benzomorpholine, et leurs sels d'addition avec un acide.

22. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les dérivés de sésamol sont choisis parmi les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

R<sub>11</sub> désigne un radical hydroxyle, amino, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, monohydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino ou polyhydroxyalkyl(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)amino,

R<sub>12</sub> désigne un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que les dérivés de sésamol sont choisis parmi le 2-bromo 4,5-méthylènedioxy phénol, la 2-méthoxy 4,5-méthylènedioxy aniline, le 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 4,5-méthylènedioxy benzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

24. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les dérivés pyrazolo-azoliques sont choisis parmi :

- le 2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
  - le 2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
  - 10 - le 2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
  - le 2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
  - le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]- 1,2,4-triazole .
  - le 7-chloro-2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1.2,4-triazole,
  - le 3,6-diméthyl-pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
  - 15 - le 6-phényl-3-méthylthio- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole.
  - le 6-amino- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

25. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les dérivés pyrrolo-azoliques sont choisis parmi :

- le 5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 5-cyano-8-méthyl-4-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
  - le 7-amido-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-a]- benzimidazole,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

25

26. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les dérivés imidazolo-azoliques sont choisis parmi :

- le 7,8-dicyano-imidazolo- [3,2-a]- imidazole,
- le 7,8-dicyano-4-méthyl-imidazolo- [3,2-a]- imidazole,
- 30 et leurs sels d'addition avec un acide.

27. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques sont choisis parmi :

- le pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
  - le 2,5-diméthyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
  - 5 - le 2-méthyl-6-éthoxycarbonyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
  - le 2-méthyl-5-méthoxyméthyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
  - le 2-ter-butyl-5-trifluorométhyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
  - 2,7-diméthyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-5-one,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

10

28. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les dérivés de pyrazolin-3,5-diones sont choisis parmi :

- la 1,2-diphényl pyrazolin-3,5-dione,
- la 1,2-diéthyl pyrazolin-3,5-dione,
- 15 et leurs sels d'addition avec un acide.

29. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs hétérocycliques représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

20

30. Composition selon la revendication 29, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs hétérocycliques représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

25

31. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une base d'oxydation additionnelle choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les orthophénylènediamines, les para-aminophénols, les orthoaminophénols, et leurs sels d'addition avec un acide et/ou au moins un

30

coupleur additionnel choisi parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, et leurs sels d'addition avec un acide.

32. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

33. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.

34. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris 5 et 11.

35. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une peroxydase.

36. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

37. Procédé selon la revendication 36, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation hétérocyclique telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1, 8 à 13 et 32 et/ou au moins un coupleur hétérocyclique tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1, 14 à 30 et 32 et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au

moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 98/00913

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
Y	WO 94 00100 A (L'OREAL :SAMAIN HENRI (FR); DUBIEF CLAUDE (FR)) 6 January 1994  see claims  ---	1-7. 14-17. 31, 36
Y	EP 0 716 846 A (YAMAHATSU SANGYO KAISHA) 19 June 1996  see page 2, line 1 - page 3, line 34; examples  ---	1-7. 14-17. 31, 36
P, X	WO 97 19999 A (NOVONORDISK AS :AASLYNG DORRIT (DK); SOERENSEN NIELS HENRIK (DK):) 5 June 1997 see page 3, line 14 - page 4, line 20 see page 9, line 15 - page 10, line 19  ---  -/--	1, 14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex

### \* Special categories of cited documents

"A" document defining the general state of the art, which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"3" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 July 1998

Date of mailing of the international search report

04/08/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P. B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

McConnell, C

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	EP 0 310 675 A (KYOWA HAKKO KOGYO KK ;YAMAHATSU SANGYO CO LTD (JP)) 12 April 1989 cited in the application see examples 1-6 ---	1-7
A	YOSHIO TSUJINO ET AL.: "Hair coloring and waving using oxidases." J. SOC. COSMET. CHEM., vol. 42, July 1991 - August 1991, NEW YORK, pages 273-282, XP002055535 see the whole document ---	1
A	MASAHIRO AOKI ET AL.: "Significance of Uricase in Oxidase-Induced Coloring Reaction of p-Phenylenediamine." JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 61, 1996, EASTON, PA. pages 5610-5616, XP002055536 see the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
information on patent family members

International Application No  
PCT/FR 98/00913

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9400100	A	06-01-1994	FR 2692782 A	31-12-1993
			DE 69301464 D	14-03-1996
			DE 69301464 T	05-06-1996
			EP 0645999 A	05-04-1995
			JP 7508271 T	14-09-1995
			US 5538517 A	23-07-1996
-----				
EP 0716846	A	19-06-1996	AU 3662495 A	27-06-1996
			CA 2150596 A	17-06-1996
			JP 8217652 A	27-08-1996
-----				
WO 9719999	A	05-06-1997	AU 7622096 A	19-06-1997
-----				
EP 0310675	A	12-04-1989	JP 7045385 B	17-05-1995
			JP 63246313 A	13-10-1988
			DE 3886867 D	17-02-1994
			DE 3886867 T	28-04-1994
			WO 8807360 A	06-10-1988
			US 4961925 A	09-10-1990
-----				

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 94 00100 A (L'OREAL : SAMAIN HENRI (FR); DUBIEF CLAUDE (FR)) 6 janvier 1994  voir revendications ---	1-7, 14-17, 31, 36
Y	EP 0 716 846 A (YAMAHATSU SANGYO KAISHA) 19 juin 1996  voir page 2, ligne 1 - page 3, ligne 34: exemples ---	1-7, 14-17, 31, 36
P, X	WO 97 19999 A (NOVONORDISK AS : AASLYNG DORRIT (DK); SOERENSEN NIELS HENRIK (DK):) 5 juin 1997 voir page 3, ligne 14 - page 4, ligne 20 voir page 9, ligne 15 - page 10, ligne 19 --- -/--	1, 14



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cite pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 juillet 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/08/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P. B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

McConnell, C

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 310 675 A (KYOWA HAKKO KOGYO KK ;YAMAHATSU SANGYO CO LTD (JP)) 12 avril 1989 cité dans la demande voir exemples 1-6 ----	1-7
A	YOSHIO TSUJINO ET AL.: "Hair coloring and waving using oxidases." J. SOC. COSMET. CHEM., vol. 42, juillet 1991 - août 1991, NEW YORK, pages 273-282, XP002055535 voir le document en entier ----	1
A	MASAHIRO AOKI ET AL.: "Significance of Uricase in Oxidase-Induced Coloring Reaction of p-Phenylenediamine." JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 61, 1996, EASTON, PA, pages 5610-5616, XP002055536 voir le document en entier -----	1

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9400100 A	06-01-1994	FR 2692782 A	31-12-1993
		DE 69301464 D	14-03-1996
		DE 69301464 T	05-06-1996
		EP 0645999 A	05-04-1995
		JP 7508271 T	14-09-1995
		US 5538517 A	23-07-1996
EP 0716846 A	19-06-1996	AU 3662495 A	27-06-1996
		CA 2150596 A	17-06-1996
		JP 8217652 A	27-08-1996
WO 9719999 A	05-06-1997	AU 7622096 A	19-06-1997
EP 0310675 A	12-04-1989	JP 7045385 B	17-05-1995
		JP 63246313 A	13-10-1988
		DE 3886867 D	17-02-1994
		DE 3886867 T	28-04-1994
		WO 8807360 A	06-10-1988
		US 4961925 A	09-10-1990